

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3600015 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C08 G 69/26**  
C 08 L 77/06

②1 Aktenzeichen: P 36 00 015.9  
②2 Anmeldetag: 2. 1. 86  
④3 Offenlegungstag: 31. 7. 86

DE 3600015 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
07.01.85 CH 039/85

⑦1 Anmelder:  
Ems-Inventa AG, Zürich, CH

⑦4 Vertreter:  
Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;  
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,  
Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing.; Otto, D., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Hoppe, Manfred; Dalla, Torre Hans, Chur, CH

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Transparente Copolyamide und ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern

Die Erfindung betrifft transparente Copolyamide mit guter Verarbeitbarkeit, sehr guten mechanischen Eigenschaften, ausgezeichneter Transparenz- und Hydrolysebeständigkeit in kochendem Wasser und Legierbarkeit mit anderen Polyamiden. Sie sind erhältlich durch Polykondensation von Alkylderivaten des Dicycans und weiteren polyamidbildenden Komponenten zusammen mit Isophthalsäure und einer  $\omega$ -Aminocarbonsäure oder deren Lactam mit mehr als 8 C-Atomen bzw. einem Salz oder einer stöchiometrischen Mischung einer aliphatischen Dicarbonsäure und eines aliphatischen Diamins.  
Die erfindungsgemäßen Copolyamide eignen sich dank ihrer tiefen Verarbeitungviskosität ausgezeichnet zur Herstellung von Formkörpern.

DE 3600015 A1

# European Patent Attorneys

3600015

Dr. Moller-Boré und Partner • POB 260247 • D-8000 München 26

## Deutsche Patentanwälte

Dr. W. Müller-Boré †

Dr. Paul Deufel  
Dipl.-Chem., Dipl.-Wirtsch.-Ing.

Dr. Alfred Schön  
Dipl.-Chem.

Werner Hertel  
Dipl.-Phys.

Dietrich Lewald  
Dipl.-Ing.

Dr. Ing. Dieter Otto  
Dipl.-Ing.

Brit. Chartered Patent Agent  
Peter B. Tunncliffe  
M.A. (Oxon) Chem.

J 1951 S/sh

EMS-INVENTA AG  
CH-8039 Zürich

Transparente Copolyamide und ihre Verwendung  
zur Herstellung von Formkörpern

### Patentansprüche

1. Transparente Copolyamide, die unter Einsatz von Alkyl-derivaten des Dicycandiamins sowie von weiteren polyamidbildenden Komponenten erhältlich sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise hergestellt werden können, daß man

a) Bis-(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan oder dessen Mischungen mit den Diaminen Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-cyclohexyl)-

- 1 methan (Dicycan), 2,2'-Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propan  
oder weiteren substituierten Diaminen des Dicycantypes  
oder mit den Diaminen 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclo-  
hexan, 3-Aminomethyl-3,5,5'-trimethylcyclohexylamin  
5 (IPD), Trimethylhexamethylendiamin, Hexamethylendiamin,  
Methylpentamethylendiamin, 3,6-Diaminomethyl-tricyclo-  
decan, 1,3-Diamino-methylnorbornan, m-Xylilendiamin,  
5-Methylnonan-(1,9)-diamin oder ähnlichen cycloali-  
phatischen, aliphatischen bzw. araliphatischen Dia-  
minen oder mit anderen Diaminen in ausgewählter,  
10 reaktiver Isomerenverteilung (Stellungsisomerie) und  
im Molverhältnis 95:5 bis 5:95 mit
- b) der etwa stöchiometrischen Menge, bezogen auf die  
15 Komponente(n) a), an Isophthalsäure, welche durch 0-50%  
(Mol oder Gewicht) Terephthalsäure oder zu 5 bis 95%  
durch weitere polyamidbildende aliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein kann, und mit
- c) 20 bis 60 Gew.-% der Summe aus a), b) und c) einer  
20 oder mehreren polyamidbildenden Komponenten, welche  
C<sub>4</sub>) eine  $\omega$ -Aminocarbonsäure oder deren Lactam mit  
mehr als 8 C-Atomen oder C<sub>2</sub>) ein Salz oder eine  
stöchiometrische 1:1-Mischung einer aliphatischen Di-  
25 carbonsäure und eines aliphatischen Diamins, insbe-  
sondere einer  $\alpha, \omega$ -Polymethylen dicarbonsäure und  
eines aliphatischen Diamins, insbesondere eines  
 $\alpha, \omega$ -Polymethylendiamins darstellt,
- 30 polykondensiert, wobei die Bedingung gilt, daß die durch-  
schnittliche Zahl der Methylengruppen in c), bezogen auf  
je eine Amidgruppe bzw. auf je ein Paar der amidbildenden  
Gruppen, mindestens 7 beträgt und die Mindestzahl  
der Methylengruppen zwischen den amidbildenden Gruppen  
35 mindestens 6 beträgt, und wobei ferner im Falle des  
Ersatzes eines Teiles der Isophthalsäure durch eine

1 aliphatische Dicarbonsäure die Summe der Gewichtsteile  
dieser aliphatischen Dicarbonsäure und des Zusatzes c)  
im Bereich von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe  
5 aus a), b) und c), liegen muß.

2. Transparente Mischungen aus den nach Anspruch 1 gemäß  
a), b), c) hergestellten Copolyamiden mit anderen Poly-  
amiden, wie z.B. Nylon 6, Nylon 6.6, PA 6.9, PA 6.10,  
10 PA 11, PA 12 oder anderen Polyamiden.

3. Verwendung der nach Anspruch 1 und 2 hergestellten  
Copolyamide oder Mischungen zur Herstellung von Form-  
körpern.

15

20

25

30

35

1

Beschreibung

5

Die unter Verwendung von 3-Aminomethyl-3,5,5'-trimethyl-cyclohexan (IPD), 4,4'-Diaminodicyclohexyl oder von Diaminen des Dicycantyps Bis-(4-amino-cyclohexyl-)alkane, die an den Cyclohexylresten durch Methylgruppen substituiert sein können, hergestellten Polyamide und Copolyamide sind seit langem bekannt.

10

15

20

Die in der GB-PS 619 707 und in der US-PS 2 494 563 beschriebenen Polyamide aus 4,4'-Diaminodicyclohexyl oder aus Diaminen des Dicycantyps und aus Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Sebacinsäure, sind transparent, wenn zu ihrer Herstellung die bei 25°C flüssigen Isomerengemische dieser Diamine eingesetzt werden. Die Verarbeitbarkeit und weitere Eigenschaften, wie Transparenzbeständigkeit gegenüber siedendem Wasser, Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln und Hydrolysebeständigkeit dieser transparenten Polyamide, lassen jedoch zu wünschen übrig.

25

30

Das in der US-PS 2 696 482 beschriebene transparente Polyamid aus den bei 25°C flüssigen Isomerengemischen des 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans und aus Isophthalsäure hat eine gute Beständigkeit gegenüber heißem Wasser. Für einen vorteilhaften Ablauf der Polykondensation muß man jedoch vom Diphenylester der Isophthalsäure ausgehen oder der Polykondensationsmischung Lösungsmittel bzw. Weichmacher zusetzen. Wegen der hohen Erweichungstemperatur und der hohen Schmelzviskosität dieses transparenten Polyamids, dessen maximale Wasseraufnahme 7,75 % beträgt, sind Verarbeitungstemperaturen um 330°C erforderlich.

35

Ähnliche Nachteile hat auch das in der US-PS 2 516 585 beschriebene transparente Polyamid aus Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan und aus Terephthalsäure.

- 1 Die in der US-PS 3 847 877 beschriebenen transparenten  
Copolyamide aus 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, aus  
Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und aus  $\epsilon$ -Capro-  
5 lactam zeigen ein ähnlich hohes Wasserabsorptionsvermögen  
und neigen bei Behandlung mit kochendem Wasser nach einigen  
Tagen zur Eintrübung. Außerdem enthalten sie noch Anteile  
an nicht umgesetztem monomerem  $\epsilon$ -Caprolactam, was ihre  
Verwendbarkeit auf vielen Gebieten einschränkt oder un-  
10 möglich macht. Das letztere gilt auch für die in der  
DE-OS 1 595 354 u.a. beschriebenen transparenten Copoly-  
amide aus 2,2-Bis(4-aminocaclyhexyl)-propan, Dicarbon-  
säuren und  $\epsilon$ -Caprolactam, die in Methanol löslich sind,  
wenn sie mehr als 20 Gew.-% Caprolactam und/oder eines  
15 weiteren herkömmlichen Polyamidbildners, z.B. Hexamethylen-  
diammoniumadipat, einkondensiert enthalten. Soweit die in  
der DE-OS 1 595 354 beschriebenen transparenten Polyamide  
nur aus 2,2-Bis-(4-amino-cyclohexyl-)propan und einer Di-  
carbonsäure, wie Adipinsäure, aufgebaut sind, haben sie  
20 zwar eine bessere Lösungsmittelbeständigkeit, sind aber  
wegen ihrer sehr hohen Erweichungspunkte kaum verarbeit-  
bar, weil es kaum möglich ist, aus ihnen spannungsfreie  
Spritzteile herzustellen.
- 25 Die in der US-PS 3 597 400 beschriebenen transparenten  
Copolyamide aus 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Hexa-  
methyldiamin, Terephthalsäure und Isophthalsäure weisen  
ein viel zu großes Wasseraufnahmevermögen auf. So werden  
bei der Lagerung dieser transparenten Copolyamide in  
Wasser ihre Erweichungspunkte bis auf 50 bis 60°C abgesenkt.
- 30 Die in der US-PS 3 842 045 beschriebenen transparenten  
Copolyamide sind Polykondensationsprodukte des 4,4'-Diamino-  
dicyclohexylmethans, das zu 40 bis 54 % in der trans-  
trans-Konfiguration vorliegt und eine Mischung aus 50 bis  
35 70 Mol-% Decandicarbonsäure-1,10 und 30 bis 50 Mol-% Kork-  
säure oder Azelainsäure enthält.

1 Transparente Copolyamide aus 2,2-Bis-(4-aminocyclohexyl)-  
propan und/oder seinen Methylderivaten und aus Dicarbon-  
säuregemischen, die zu 20 bis 65 Mol-% aus Adipinsäure und  
5 zu 35 bis 80 Mol-% aus Korksäure, Azelainsäure, Sebacin-  
säure und/oder Decandicarbonsäure-1,10 bestehen, sind in der US-PS  
3 840 501 beschrieben.

Die CH-PS 449 257 beschreibt transparente Polyamide aus  
Decandicarbonsäure-1,10 und aus Diaminen des Dicycantyps,  
10 u.a. Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan oder 2,2-  
Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan.

Die in der DE-OS 2 405 985 erwähnten flammwidrigen, thermo-  
plastischen Formmassen enthalten neben rotem Phosphor ein  
15 transparentes Polyamid oder Gemische aus zwei oder mehreren  
transparenten Polyamiden. Als transparente Polyamide wer-  
den u.a. auch solche genannt, die sich aus 35 Mol-% 4,4'-  
Diaminodicyclohexylmethan oder 2,2'-Bis-(4-aminocyclohexyl)-  
propan, 35 Mol-% Isophthalsäure und 30 Mol-%  $\omega$ -Amino-  
20 laurinsäure (oder deren Lactamen) oder einer stöchiometri-  
schen Mischung aus Dodecamethylendiamin und Decandicarbon-  
säure-1,10 herleiten. Die zur Herstellung dieser Polyamide  
einzusetzenden Monomermischungen bestehen zu 33 bzw. 31,5  
Gew.-% aus  $\omega$ -Aminolaurinsäure bzw. der stöchiometrischen  
25 Mischung aus Dodecamethylendiamin und Decandicarbonsäure  
1,10.

Die DE-OS 2 936 759 beschreibt transparente Copolyamide  
von hohem Glasumwandlungspunkt, bei welchen zur Senkung  
30 der Verarbeitungsviskosität 30 und mehr Gew.-% einer  
 $\omega$ -Aminocarbonsäure mit mindestens 11 C-Atomen eingesetzt  
werden und welche neben einem Diamin des Dicycan-Typs  
einen beträchtlichen Anteil an Isophorodiamin beinhalten,  
welches Anlaß zu Sprädigkeit und Verfärbung des Copolyamids  
35 geben kann.

1 In der EP-PS 0 012 931 sind transparente Copolyamide be-  
schrieben, welche u.a. aus Adipinsäure, Hexamethylendiamin  
und als weiterer Diaminkomponente aus einem Gemisch von  
5 Dicycanen aufgebaut sind und eine genügende Heißwasser-  
beständigkeit besitzen.

Die in der DE-PS 2 642 244 aufgeführten transparenten Co-  
polyamide aus  $\omega$ -Aminocarbonsäure, Isophthalsäure und ei-  
10 nem Methylderivat des Dicycandiamins weisen eine nicht  
immer genügende Wärmeformbeständigkeit, Spannungsriss-  
korrosion, Zähigkeit, Transparenz- und Hydrolysebeständig-  
keit in kochendem Wasser und eine relativ hohe Verar-  
beitungsviskosität auf.

15 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man bei Ver-  
wendung von Bis-(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan  
sowie weiterer bestimmter polyamidbildender Komponenten  
in bestimmten Anteilen hochtransparente Copolyamide er-  
20 hält, die bei guter Verarbeitbarkeit sehr gute mechanische  
Eigenschaften sowie eine ausgezeichnete Transparenz- und  
Hydrolysebeständigkeit in kochendem Wasser besitzen und  
mit anderen Polyamiden, z.B. Nylon 12, transparente Kunst-  
stofflegierungen ergeben.

25 Das für das erfindungsgemäße Copolyamid verwendete Tetra-  
ethylldiamin-Derivat des Dicycans ist in den  
DE-OS 2 945 614 und DE-OS 2 502 893 eingehend beschrieben.  
Die Herstellung erfolgt durch katalytische Hydrierung des  
30 entsprechenden Anilinderivates.

Die erfindungsgemäßen unter Einsatz der Tetraethylderivate  
des Dicycandiamins sowie weiterer polyamidbildender Kompo-  
nenten erhältlichen hochtransparenten Copolyamide sind  
dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise hergestellt  
35 werden können, daß man



- 1 a) Bis-(4-amino-3,5-diethyl-cyclohexyl)-methan oder  
dessen Mischungen mit Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-  
methan, Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan, 2,2'- Bis-  
5 (4-amino-cyclohexyl)-propan oder weiteren substituier-  
ten Diaminen des Dicyclicantyps oder mit den Diaminen  
1,3-Bis-amino-methyl-cyclohexan, 3-Aminomethyl-3,5,5'-  
trimethylcyclohexylamin (IPD), Trimethylhexanmethylen-  
diamin, Hexamethylen- und Methylpentamethylendiamin,  
10 3,6-Diaminomethyl-tricyclodecan, 1,3-Diaminomethyl-  
norborman, m-Xylilendiamin, 5-Methylnonan-(1,9)-diamin  
oder ähnlichen aliphatischen, cycloaliphatischen oder  
araliphatischen Diaminen oder mit anderen Diaminen in  
ausgewählter, reaktiver Isomerenverteilung (Stellungs-  
isomerie) und im Molverhältnis 95:5 bis 5:95 mit  
15  
b) der etwa stöchiometrischen Menge, bezogen auf die Kompo-  
nenten a), an Isophthalsäure, welche durch 0 bis 50 %  
(Mol oder Gewicht) Terephthalsäure oder 5 bis 95 % durch  
20 weitere aliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein kann  
und mit  
c) 20 bis 60 Gew.-% der Summe aus a), b) und c) einer  
weiteren polyamidbildenden Komponente, welche C<sub>1</sub>), eine  
25 ω-Aminocarbonsäure oder deren Lactam mit mehr als  
8 C-Atomen oder C<sub>2</sub>) ein Salz oder eine stöchiometri-  
sche 1:1-Mischung einer aliphatischen Dicarbonsäure,  
insbesondere einer α, ω-Polymethylendicarbonsäure und  
eines aliphatischen Diamins, insbesondere eines α, ω-  
30 Polymethylendiamins, darstellt, polykondensiert, wobei  
die Bedingung gilt, daß die durchschnittliche Zahl der  
Methylengruppen in c), bezogen auf je eine Amidgruppe  
bzw. auf je ein Paar der amidbildenden Gruppen, mindes-  
tens 7 beträgt und die Mindestzahl der Methylengruppen  
zwischen den amidbildenden Gruppen mindestens 6 be-  
35 trägt, und wobei ferner im Falle des Ersatzes eines  
Teiles der Isophthalsäure durch eine aliphatische Di-

1 carbonsäure die Summe der Gewichtsanteile der aliphatischen Dicarbonsäure und des Zusatzes c) im Bereich 20  
bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus a), b) und c),  
5 liegen muß.

Werden gemäß C<sub>1</sub>) und C<sub>2</sub>) mehrere Verbindungen bzw. Salz -  
paare verwendet, so gilt die Bedingung, daß die durch-  
schnittliche Zahl der Methylengruppen in c), bezogen auf  
10 je eine Amidgruppe, mindestens 7 beträgt. Unter amid-  
bildenden Gruppen sind die Paare -NH<sub>2</sub> und COOH zu ver-  
stehen. Das Bis-(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan,  
das Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-  
methan, das Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan, das 2,2'-  
Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propan, das 2,2'-Bis-(4-amino-3-  
15 methyl-cyclohexyl)-propan und weitere cycloaliphatische,  
aliphatische und araliphatische Diamine können in Form  
der üblichen oder ausgesuchter Isomerengemische eingesetzt  
werden. Als Säurekomponenten gemäß b) kommen vorzugsweise  
Isophthalsäure allein oder Gemische von Isophthalsäure  
20 und Terephthalsäure, die bis zu 50 % (Mol oder Gewicht)  
Terephthalsäure enthalten, oder substituierte Isophthal-  
säure in Frage.

Falls die Isophthalsäure zu 5 bis 100 % durch weitere poly-  
25 amidbildende Dicarbonsäure ersetzt ist, kommen als Di-  
carbonsäuren in vorteilhafter Weise solche mit mehr als  
6 C-Atomen, insbesondere Korksäure, Azelainsäure, Sebacin-  
säure, Decandicarbonsäure, Undecandi- und Dodecandicarbon-  
säure und ihre in der Seitenkette substituierten Homologen  
30 in Frage.

Als dritte polyamidbildende Komponente gemäß c) kommen  
insbesondere in Betracht: für C<sub>1</sub>):  $\omega$ -Aminolaurinsäure,  
 $\omega$ -Aminoundecansäure oder ein Gemisch derselben; für C<sub>2</sub>):  
35 Salze aus folgenden Diaminen und Dicarbonsäuren, und zwar  
 $\alpha$ ,  $\omega$ -Diaminoalkanen und  $\alpha$ ,  $\omega$ -Alkandicarbonsäuren und

1 deren in der Seitenkette substituierten Homologen;  
Diaminen: 1,6-Diaminohexan, 1,8-Diaminooctan, 1,9-Diamino-  
nonan, 1,10-Diaminodecan, 1,12-Diaminododecan und deren  
5 alkylsubstituierten Homologen Trimethylhexamethyldiamin  
und ähnlichen; Dicarbonsäuren: Azelainsäure, Sebacinsäure,  
Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure und in der Seiten-  
kette substituierten Homologen.

10 Für Verbindungen des Typs C<sub>1</sub>) ist das Äquivalentgewicht  
mit dem Molekulargewicht identisch. Für Salze bzw. stöchio-  
metrische Mischungen aus Diamin und Dicarbonsäuren des  
Typs C<sub>2</sub>) beträgt es die Hälfte der Summe des Gewichtes  
der Dicarbonsäure und des Diamins.

15 Die bei den erfindungsgemäßen Copolyamiden eingesetzten  
Ausgangsstoffe eignen sich gut für die Polykondensation  
in der Schmelze; sie sind temperaturbeständig und neigen  
kaum zur Verfärbung während der Polykondensation, selbst  
20 wenn Temperaturen bis 330°C angewendet werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Copolyamide weisen  
Glasumwandlungstemperaturen von ca. 110 bis ca. 170°C  
und eine hohe Wärmeformbeständigkeit auf und zeigen eine  
25 ausgezeichnete Zähigkeit, Transparenz- und Hydrolysebe-  
ständigkeit in kochendem Wasser von u.a. mehreren Wochen  
und eine sehr gute Verarbeitungsviskosität.

Besonders vorteilhaft ist es, die Zusatzmenge c) so einzu-  
stellen, daß die Glasumwandlungstemperaturen (T<sub>G</sub>) im  
30 Bereich von 140 bis 170°C zu liegen kommen. Bei Erniedrigung  
der Zusatzmenge erhöht sich die Glasumwandlungstemperatur  
und umgekehrt.

Gegenüber den transparenten Copolyamiden gemäß den  
35 US-PS 3 842 045, US-PS 3 840 501 und der DE-OS 2 405 985  
zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten Copolyamide

1 durch eine höhere Beständigkeit der Transparenz in kochen-  
dem Wasser aus.

5 Gegenüber den in DE-OS 2 642 244 dargestellten Copolyamiden  
besitzen die erfindungsgemäßen Polyamidtypen eine höhere  
Wärmeformbeständigkeit, eine geringere Spannungsriß-  
korrosion in alkoholischen Lösungsmitteln, eine höhere  
Zähigkeit, eine tiefere Verarbeitungsviskosität, ferner  
10 eine bessere Transparenz- und Hydrolysebeständigkeit in  
kochendem Wasser.

Die Schmelzviskosität der erfindungsgemäßen Copolyamide  
beträgt bei 270°C und einer Belastung von 122,6 N weniger  
15 als 2000 Pa·s, wodurch eine einwandfreie Verarbeitbarkeit  
bei der Herstellung von Formkörpern gewährleistet ist.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolyamide wer-  
den im allgemeinen bekannte Polykondensationsmethoden an-  
gewendet. Das Diamin und die Dicarbonsäuren müssen in  
20 äquivalenten Mengen vorliegen, damit man zu Copolyamiden  
mit den geforderten Molekulargewichten gelangt. Mit ge-  
zielt eingesetzten Überschüssen, häufig an Diamin, aber  
auch an Dicarbonsäure, kann die Kettenlänge der Copoly-  
amide geregelt werden. Die Kettenlänge kann auch durch  
25 Zufügen von Monoaminen oder Monocarbonsäuren zum Reaktions-  
gemisch begrenzt werden. Die Komponenten gemäß a) und b)  
sind als soche oder auch als Salze einsetzbar.

30 Die  $\omega$ -Aminoundecansäure wird als Komponente C<sub>1</sub>) dem  
Reaktionsgemisch direkt zugefügt, während anstelle von  
 $\omega$ -Aminolaurinsäure häufig dessen Lactam, das Laurin-  
lactam, eingesetzt wird. Dies erfordert jedoch die Durch-  
führung einer Druckphase in Gegenwart von Wasser vor der  
eigentlichen Polykondensation, damit der Lactamring auf-  
35 gespaltet wird.

1 Wird gemäß C<sub>2</sub>) eine Dicarbonsäure und ein Diamin einge-  
setzt, so können Säure und Amin einzeln oder in Form ihres  
Salzes zugefügt werden. Salze aus geradkettigen  $\alpha, \omega$ -  
5 Dicarbonsäuren und  $\alpha, \omega$ -Diaminen lassen sich verhältnis-  
mäßig leicht herstellen. Bei ihrem Einsatz treten keine  
Stöchiometrie Probleme auf.

Bei der Kondensation der Diamine nach a) mit Isophthal-  
10 säure, mit einem Gemisch von Isophthalsäure und Terephthal-  
säure oder einer aliphatischen Dicarbonsäure und mit  
Laurinlactam wird die Mischung der Ausgangsstoffe, welche  
noch Wasser enthält, zuerst einer Druckbehandlung bei  
15 erhöhter Temperatur unterworfen. Anschließend wird ent-  
spannt und unter Inertgas (meist Stickstoff) oder Vakuum  
das Wasser während der Polykondensation abgezogen.

Werden Diamine und Dicarbonsäuren einzeln zugefügt, er-  
folgt die Neutralisationsreaktion unter Zusatz von etwas  
20 Wasser bei Temperaturen, bei denen ein rührbares Gemisch  
oder eine Schmelze vorliegt, worauf die Temperaturen  
stufenweise erhöht werden. Damit keine Aminverluste auf-  
treten, kann die Vorkondensation in geschlossenen Systemen  
unter Druck erfolgen. Nach Entspannung kann drucklos oder  
25 im Vakuum weiter polykondensiert werden.

Dem Polykondensationsgemisch können vor, während oder  
gegen Ende der Polykondensation die bei der Herstellung  
von Polyamiden üblichen Zusatzmittel beigegeben werden,  
30 welche wegen der Transparenz mit Vorteil im Copolyamid  
löslich sein sollten.

Es sind dies Zusätze wie Antioxidantien, Flammenschutzmittel,  
Lichtstabilisatoren, Thermostabilisatoren, Schlagzähmodifi-  
katoren, Weichmacher, Formtrennmittel, optische Auf-  
35 heller, Farbstoffe, u.a.m.

1 Für den Fall, daß die Transparenz der erfindungsgemäßen  
Copolyamide eine weniger wichtige Rolle spielt als deren  
mechanische Eigenschaften, können die erwähnten Zusätze  
5 im Copolyamid auch weniger gut löslich sein und es können  
auch verstärkend wirkende Zusatzstoffe oder Füllstoffe  
verwendet werden, wie organische oder anorganische Fasern,  
Pigmente, mineralische Pulver, Füllkörper, u.a.m.

10 Diese Zusatzstoffe können dem Copolyamid zugemischt wer-  
den oder auch durch Wiederaufschmelzen in geeigneten Vor-  
richtungen, z.B. in einem Extruder, eingearbeitet werden.

15 Die erfindungsgemäßen Copolyamide eignen sich gut zur  
Herstellung der verschiedensten Formteile, z.B. im  
Spritzgußverfahren.

20 Je nach Schmelzviskosität des verwendeten Granulates  
können Spritztemperaturen bis 310°C und höher angewendet  
werden, wobei die Gefahr der Verfärbung gering ist. Das  
Material zeigt gute Fließ- und Entformungseigenschaften.  
Um eine bessere Formfüllung zu erzielen, können die Werk-  
zeuge temperiert werden, wodurch die Entformbarkeit und  
auch die Transparenz positiv beeinflußt werden kann. Ein  
25 herkömmliches Anpudern des Granulates mit bestimmten Gleit-  
mitteln erübrigt sich häufig.

30 Die erfindungsgemäßen Copolyamide können auch mit anderen  
Homo- bzw. Copolyamiden bzw. Gemischen davon oder mit  
anderen Kunststoffen legiert bzw. gemischt werden, was  
z.B. dadurch geschehen kann, daß man die Granulate oder  
Kunststoffanteile vermischt und eine Co-Extrusion durch-  
führt.

35 Als zusätzliche Homopolyamide kommen beispielsweise PA 12,  
PA 11, PA 6.9, PA 6.10, Nylon 6 oder Nylon 6.6 in Frage,

1 als Copolyamid beispielsweise solche, welche die Monomeren,  
die zu den genannten Homopolyamiden führen, enthalten oder  
andere Copolyamide; als andere Kunststoffe solche, welche  
5 mit den erfindungsgemäßen Copolymeren verträglich sind.

Diese Cokomponenten werden vorzugsweise in einer Menge von  
0 bis 50 %, bezogen auf die resultierende Legierung, zu-  
gefügt.

10 Durch Zulegieren einer weiteren Komponente zum erfindungs-  
gemäß hergestellten Copolyamid können seine mechanischen  
Eigenschaften verändert werden, beispielsweise wird im  
allgemeinen dadurch die Schlag- und Kerbschlagzähigkeit  
15 verbessert.

Verwendet man als Zusatzkomponente ein Polyamid aus den  
unter c) genannten Monomeren, also beispielsweise Nylon 12,  
so wird die Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser  
20 unwesentlich beeinflusst.

#### Beispiele 1 bis 10 und Vergleichsbeispiele

25 In der folgenden Tabelle 1, Beispiele 1 bis 10, sind ver-  
schiedene Polykondensationsversuche aufgeführt, bei wel-  
chen als Komponente a) nur eine Diaminkomponente ver-  
wendet wird.

30 Als Komponente a) (.Spalte 1) wurde in diesen und allen  
folgenden Beispielen das Bis-(4-amino-3,5-diethyl-cyclo-  
hexyl)-methan in Form eines flüssigen Isomerengemisches  
eingesetzt.

35

1 In Spalte 2 ist die Art der Komponente c) aufgeführt, in  
 Spalte 3 der Gewichtsanteil der Komponente c), bezogen  
 auf die Gewichtssumme aller Komponenten a), b) und c).  
 5 Spalte 4 beinhaltet das Äquivalenz (=Mol-)verhältnis der  
 Komponenten a), b) und c). In Spalte 5 ist die Zeit der  
 maximalen Reaktionstemperatur (Spalte 6) angegeben. Die  
 Viskosität  $\eta_{rel}$  (Spalte 7) wurde in m-Kresol als 0.5 Gew.-  
 %-ige Lösung bei 20°C gemessen. Für die  $T_G$ -Messungen  
 10 (Spalte 8) wurde ein DSC 990 Gerät von Du Pont verwendet  
 ( $R = 5 / E$ ,  $S = 20^\circ C/Min.$ ). Die Schmelzviskositätswerte in  
 Spalte 9 sind mit einem Schmelzindexprüfgerät Göttfert  
 M/21.6 (Düse L 8 mm,  $\varnothing$  2.1 mm) bei 270°C und 122.6 N Be-  
 lastung gemessen worden. Zur Messung der Transparenzbe-  
 15 ständigkeit in kochendem Wasser (Spalte 10) wurden die aus  
 Copolyamid hergestellten Plättchen in kochendem Wasser  
 geprüft. Es bedeuten: sehr gut = Transparenzbeständigkeit  
 von mehreren Wochen / gut = Transparenzbeständigkeit von  
 ca. 3 Tagen / mittel = Transparenzbeständigkeit von ca.  
 20 1 Tag / schlecht = Transparenzbeständigkeit von nur weni-  
 gen Stunden.

In Spalte 11 sind die Biege-E-Modulwerte von Klein-DIN-  
 Balken nach DIN 53 452 angegeben, welche auf einer Labor-  
 25 spritzgussmaschine hergestellt worden sind. Spalte 12 ent-  
 hält Angaben zur Spannungsrissbeständigkeit von Prüf-  
 stäben (127 x 12.7 x 3.2 mm) in 100 % Ethanol: die Zahlen  
 bedeuten die Randfaserspannung in  $N/mm^2$  nach 90 Sekunden  
 Eintauchzeit.

30 Bei den Versuchen 8 und 9 wurde die Komponente b), nämlich  
 Isophthalsäure, durch 38 bzw. 25 Gew.-% Terephthalsäure  
 ersetzt. In Versuch 10 ist anstelle von Isophthalsäure  
 1,10-Decandicarbonsäure eingesetzt worden.

35 Die Komponenten wurden in einer 2 Liter-Kondensations-  
 apparatur aus Stahl eingewogen, welche vor und nach der



1 Füllung sorgfältig mit Stickstoff gespült worden war.  
Die Apparatur wurde unter gutem Rühren der Mischung der  
Ausgangsstoffe und unter Stickstoff vorsichtig auf 200°C  
5 aufgeheizt. Dabei setzte die Vorkondensation ein und die  
Hauptmenge Reaktionswasser destillierte in eine Vorlage ab.  
Die Schmelze wurde dabei zunehmend viskoser. Die Tempera-  
tur wurde nun allmählich angehoben und erreichte nach  
einer weiteren Stunde 280 bis 300°C. Nach einer Gesamt-  
10 kondensation von 4 bis 8 Stunden wurde entspannt und die  
Schmelze schließlich durch ein Bodenventil in ein Kalt-  
Wasserbad abgezogen. Die erstarrten Stränge wurden mittels  
einer Zerkleinerungsmaschine zu Granulaten zerkleinert,  
welche anschließend im Vakuum getrocknet wurden.

15

20

25

30

35

Tabelle 1:

Spalte 1	2	3	4	5	6
Beispiel Nr.	Komponente c)	Gew. % Komponente c)	Äquivalenzverhältnis a) : b) : c)	Polykondensationsbedingungen Zeit max. Reaktionstemp. (Std.)	
1	$\omega$ -Aminolaurinsäure	29	1 : 1 : 1.1	5.5	290°C
2	$\omega$ -Aminoundecansäure	29.3	1 : 0.9 : 1	6	285°C
3	9.12-Salz	45	1 : 0.95 : 1	5.5	285°C
4	10.12-Salz	40	1 : 0.92 : 1	5	285°C
5	$\omega$ -Aminolaurinsäure	32	1 : 1 : 1	8	280°C
6	$\omega$ -Aminolaurinsäure	33	1 : 0.98 : 1.1	5.5	280°C
7	$\omega$ -Aminolaurinsäure	30.5	1 : 0.95 : 1	6.5	285°C
8	$\omega$ -Aminolaurinsäure	30.7	1 : 0.9 : 1 (62/38)	7	285°C
9	$\omega$ -Aminolaurinsäure	30.7	1 : 0.9 : 1 (75/25)	7	285°C
10	$\omega$ -Aminolaurinsäure	28.6	1 : 0.95 : 1	5.5	285°C
Vergl.-beisp. I	$\omega$ -Aminolaurinsäure	36.5	1 : 1 : 1	5.5	285°C
Vergl.-beisp. II	$\omega$ -Aminolaurinsäure	33.8	1 : 0.99 : 1.05	4.5	285°C

BAP ORIGINAL

1 Tabelle 1: Fortsetzung

35 30 25 20 15 10 5

Spalte	7	8	9	10	11	12
Beispiel Nr.	EIGENSCHAFTEN					
	rel. (0.5% m-Kresol)	TG (°C)	η <sub>inh</sub> Pa·s	Transparenz in kochendem Wasser	Biege-E- Modul (*)	Rissbil- dung ab N/mm <sup>2</sup> (**)
1	1.41	159	847	sehr gut	2620	>14
2	1.30	148	910	gut	2380	>11
3	1.53	120	1030	sehr gut	2410	>11
4	1.48	131	-	sehr gut	1910	>8
5	1.45	146	1094	sehr gut	2460	>12
6	1.39	153	496	gut	1827	>13
7	1.42	157	640	sehr gut	2638	>11
8	1.34	150	176	gut	2460	>12
9	1.36	148	496	gut	2295	>12
10	1.38	105	620	gut	1944	-
Vergl.- beisp. I	1.68	156	2146	gut	1632	>2.5
Vergl.- beisp. II	1.52	154	1900	gut	1816	>4

(\*) = DIN 53'452 (\*\*) = Randfaserspannung in 100% Aethanol

BAD ORIGINAL

1 Die Vergleichsbeispiele I und II in Tabelle 1 wurden ent-  
sprechend der DE-PS 2 642 444 durchgeführt. Gemäß beiden  
entstehen Copolyamide mit höheren Schmelzviskositäten,  
5 tieferen Biege-E-Modulwerten und tieferer Spannungs-  
rißbeständigkeit als bei Proben aus Beispielen mit den  
erfindungsgemäßen Copolyamiden.

10 Beispiele 11 bis 20 (Tabelle 2)

In Tabelle 2 sind Versuche aufgeführt, bei welchen als  
Komponenten a) neben dem Bis-(4-amino-3,5-diethyl-cyclo-  
hexyl)-methan ein zweites Diamin (. Spalte 2), entweder  
15 aus der Reihe der Dicycane, wie Bis-(4-amino-cyclohexyl)-  
methan, Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan, Bis-  
(4-amino-cyclohexyl)-propan und andere Diamine, welche eine  
gewisse sterische Asymmetrie aufweisen, wie 3-Aminomethyl-  
3,5,5'-trimethyl-cyclohexan (IPD), 1,3-Bis-(aminomethyl)-  
20 cyclohexan, 1,3-Xylilendiamin, 3,6-Diaminomethyl-tricyclo -  
decan (TCD), 1,3-Diaminomethyl-norbornan (DMNB) oder  
Trimethylhexamethylendiamin, eingesetzt werden.

In Spalte 3 ist das Molverhältnis der beiden Diamine an-  
gegeben. In Spalte 4 ist das Mol (=Äquivalenz)-verhältnis  
25 der Komponenten a), b), c) aufgeführt, wobei als Komponen-  
te b) stets Isophthalsäure und als Komponente c) stets  
ω -Aminolaurinsäure verwendet wurden.

30

35

1 Tabelle 2:

35  
30  
25  
20  
15  
10  
5

Spalte 1	2	3	4
Beispiel Nr.	Art des zweiten Diamins in Komponente b)	Mol-Verhältnis der beiden Diamine in Komponente b)	Äquivalenzverhältnis der Komponenten a) : b) : c)
11	Bis-(4-amino-cyclo- hexyl)-methan	50:50	1 : 0.95 : 1
12	Bis-(4-amino-cyclo- hexyl)-methan	70:30	1 : 0.97 : 1
13	Bis-(4-amino-3-methyl- cyclohexyl)-methan	50:50	1 : 0.98 : 0.92
14	Bis-(4-amino-cyclo- hexyl)-propan	50:50	1 : 0.92 : 1
15	IPD (3-Amino-methyl- 3,5,5'-trimethyl-) cyclohexan	50:50	1 : 0.92 : 1
16	1,3-Bis-aminomethyl- cyclohexan	50:50	1 : 0.92 : 1
17	1,3-Xylilendiamin	50:50	1 : 0.92 : 1
18	Diamino-tricyclodecan	50:50	1 : 0.92 : 1
19	Diaminomethylbornan	50:50	1 : 0.92 : 1
20	Trimethylhexamethylen- diamin	50:50	1 : 0.92 : 1

1 Tabelle 2: Fortsetzung

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

Spalte	5	6	7	8
Beispiel Nr.	E I G E N S C H A F T E N			Transparenz in kochen- dem Wasser
	nrel. (0,5% m-Kresol)	T <sub>G</sub> (°C)	nschm. (270°C, 1226. N atro) Pa.s	
11	1.51	148	1859	sehr gut
12	1.40	149	990	sehr gut
13	1.43	158	1404	sehr gut
14	1.38	152	578	sehr gut
15	1.41	144	550	gut
16	1.39	125	176	sehr gut
17	1.44	120	640	gut
18	1.44	137	475	gut
19	1.38	134	248	gut
20	1.42	113	217	mittel

1 Beispiel 21 und Vergleichsbeispiele 3 bis 6 (Tabelle 3)

- 5 Das Beispiel 21 beinhaltet einen weiteren Versuch zur Herstellung des erfindungsgemäßen Copolyamides; ein Plättchen davon zeigt wiederum eine ausgezeichnete Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser.
- 10 Im Vergleichsbeispiel 3, gemäß der DE-OS 2 405 985, wurde 4,4'-Diaminodicyclohexyl-methan, Isophthalsäure mit einem Gehalt von 5 Mol-% Terephthalsäure und  $\omega$ -Aminolaurinsäure im Mol (=Äquivalenz)-verhältnis 1:1:1.1 eingesetzt.
- 15 Im Vergleichsbeispiel 4 sind entsprechend DE-OS 1 595 354 2,2'-Bis-(4-amino -cyclohexyl)-propan, eine äquimolare Menge Isophthalsäure, die 5 Mol-% Terephthalsäure enthielt, sowie 24.8 Gew.-% Caprolactam, bezogen auf die Summe aller
- 20 Komponenten, eingesetzt worden.
- Im Vergleichsbeispiel 5, ebenfalls entsprechend der DE-OS 1 595 354, sind die gleichen Komponenten verwendet worden, jedoch hat die Menge Caprolactam, bezogen auf die
- 25 Gewichtssumme aller Reaktionen, 34 Gew.-% betragen.
- Beim Vergleichsbeispiel 6, gemäß der US-PS 3 847 877 ist man von 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, einer hierzu äquimolaren Menge Isophthalsäure, welche 5 Mol-% Terephthalsäure enthielt, und 32.4 Gew.-% Caprolactam ausgegangen.
- 30

Tabelle 3:

	Kondensationsbedingungen		Eigenschaftswerte			Transparenz in kochendem Wasser
	Zeit (Std.)	Max. Temp.	rel. (0.5% m-Kr.)	TG °C	Schmelzvisk. (Pa-s), 170°C, 122.6 N	
Beispiel 21	6.0	280°C	1.51	158	1132	sehr gut
Vergleichs- beispiel 3	6.3	280°C	1.63	143	700	mittel
Vergleichs- beispiel 4	5.0	280°C	1.53	189	3000	gut
Vergleichs- beispiel 5	5.5	280°C	1.50	150	1100	schlecht
Vergleichs- beispiel 6	5.5	280°C	1.51	147	1700	schlecht

ORIGINAL UNREPRODUCED



1

## Beispiel 22

5

Dieses Beispiel soll die Herstellbarkeit der erfindungsgemäßen Copolyamide im halbtechnischen Maßstab demonstrieren.

10

In einen V4A-Polykondensationsautoklaven wurden 18.3 kg des flüssigen Isomerengemisches von Bis-(4-amino-3,5-diethylcyclohexyl)-methan, 11,5 kg Laurinlactam zusammen mit 100 g Benzoesäure, 8 g unterphosphoriger Säure, 10 g Antischaummittel auf Silikonbasis, 10 kg Wasser und schließlich 9 kg Isophthalsäure eingefüllt; der Autoklav wurde mehrmals mit Stickstoff gespült und nach Verschliessen all-

15

mählich auf 180°C bis zu einer klaren Schmelze aufgeheizt. Es wurde nun mit ca. 100 U/Min. gerührt und die Temperatur auf 285°C erhöht. Dabei entstand ein Druck im Autoklaven von ca. 20 bar, welcher 2 Std. aufrechterhalten wurde. Dann wurde auf Atmosphärendruck entspannt und die Schmelze weiter unter Stickstoffstrom während 4,5 Std.

20

bei 285°C kondensiert; schließlich wurde sie als Strang aus dem Autoklaven ausgetragen und zu Granulat zerkleinert. Nach dem Trocknen besaß dieses 37  $\mu\text{Äquiv./g}$  Carboxyl und 11  $\mu\text{Äquiv./g}$  Amin, eine  $\eta_{\text{rel}}$  von 1.44,  $\eta_{\text{schm}}$  von 1074 Pa·s (270°C, 122.6 N) und einen  $T_G$  von 157°C.

25

Auf einer Spritzgußmaschine wurden bei 290°C Massetemperatur Klein-DIN-Balken und DIN-Zugstäbe gespritzt, an welchen eine Reihe von mechanischen Eigenschaften gemessen wurden.

30

Bei der Bestimmung der Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 trat kein Bruch des Probekörpers auf, die Grenzbiegespannung nach DIN 53 452 betrug 130 N/mm<sup>2</sup>, der Biege-E-Modul 2515 N/mm<sup>2</sup>.

35

1 Ein Zugstab wies ein sehr gutes Hydrolyse- und Transparenz-  
verhalten in kochendem Wasser auf und eine Spannungs-  
rißbeständigkeit von mehr als 15 N/mm<sup>2</sup> nach 90 Sekunden  
5 Eintauchen in 100 % Ethanol.

Die Gleichgewichtswasseraufnahme bei 23°C (50 % Luft-  
feuchtigkeit) lag bei ca. 1.3 %. Die Dimensionsstabilität  
gespritzter Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Copoly-  
10 amid war sehr gut.

Granulatproben dieses Ansatzes wurden mit 25 und 30 Gew.-%  
Polyamid-12-Schnitzel coextrudiert; die erhaltenen Extru-  
date waren voll transparent und besaßen T<sub>G</sub>-Werte von 96  
15 und 88°C.

20

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**